

## 고정층과 순환유동층에서 $\text{CaSO}_4$ 의 환원반응에 대한 온도와 CO농도의 영향

배달희 · 류호정<sup>†</sup> · 박재현 · 이창근 · 선도원 · 이동규\*

한국에너지기술연구원

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*충북대학교 공업화학과

361-763 청주시 흥덕구 개산동 산 48

(2002년 8월 26일 접수, 2002년 11월 26일 채택)

## Effects of Temperature and CO Concentration on Reduction of Calcium Sulfate in Fixed Bed and Circulating Fluidized Bed

Dal-Hee Bae, Ho-Jung Ryu<sup>†</sup>, Jaehyeon Park, Chang-Keun Yi, Dowon Shun and Dong-Kyu Lee\*

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Chungbuk National University, 48 Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju 361-763, Korea

(Received 26 August 2002; accepted 26 November 2002)

### 요 약

순환유동층 석탄연소로에서 석회석에 의한 탈황반응에 영향을 미치는  $\text{CaSO}_4$ 의 환원반응에 의한  $\text{SO}_2$  재배출을 실험적으로 확인하고  $\text{SO}_2$ 의 재배출에 미치는 온도와 CO 농도의 영향에 대해 상용 순환유동층에 적용할 수 있는 기초자료를 확보하기 위해 고정층과 순환유동층에서 증물질로 석회석과 상용 순환유동층 하부회를 이용하여 환원실험을 수행하였으며  $\text{CaSO}_4$ 의 환원반응에 미치는 온도와 CO의 영향을 측정 및 해석하였다. 고온조건에서 CO가 환원제로 작용하여  $\text{CaSO}_4$ 로부터  $\text{SO}_2$ 가 재배출되는 현상을 확인하였으며  $\text{CaSO}_4$ 로부터  $\text{SO}_2$ 의 재배출은 온도와 CO 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 본 실험의 결과에 의해 온도가 증가함에 따라 석회석에 의한 탈황율이 감소하는 현상을 환원이론으로 설명할 수 있다는 것이 확인되었다.

**Abstract** – For qualitative understanding of the sulphur capture process in a circulating fluidized bed furnace, the effects of temperature and CO concentration on the reactivity of partially sulfated CaO were experimentally examined. The tests were performed in a fixed bed reactor and lab-scale circulating fluidized bed reactor. The materials used were partially sulfated domestic limestone and bottom ash drained from commercial circulating fluidized bed furnaces. The re-emission of  $\text{SO}_2$  from partially sulfated limestone and bottom ash increases with temperature as well as with the concentration of the reducing agent CO. From the results of this study, the temperature dependence of sulfation could be explained by reduction theory.

Key words: Circulating Fluidized Bed,  $\text{SO}_2$  Emission,  $\text{CaSO}_4$  Reduction, Carbon Monoxide, Temperature

### 1. 서 론

순환유동층 연소기술은 다양한 성상의 연료를 저공해, 고효율로 연소할 수 있는 우수한 연소방식으로 발전 및 열병합발전, 소각 또는 복합 발전에 적용되는 차세대 연소기술이다[1, 2]. 기존의 기포유동층 연소방식의 문제점인 규모의 한계를 극복하고, 연소효율 및 탈황효율 등을 개선하기 위하여 개발된 순환유동층 보일러는 선진국의 유명 보일러사에 의해 개발되어 열병합발전 또는 발전용으로 보급되고 있으며, 현재 기술의 성숙도가 높아 발전용으로 300-450 MWe급 또는 복합발전용 가압 유동층 기술 등으로 확대되고 있다[3].

순환유동층 연소기술과 관련된 기술은 설계 및 제작기술, 운전 및 관

리기술, 회재이용기술 등의 후처리기술 등으로 나누어 볼 수 있다. 국내 기술로는 지난 수십년간의 외국보일러 도입에 따른 건설기술이 있으나 독자적인 설계기술은 불완전하다. 운전기술중의 또 하나의 과제는 공해 물질인 배연의 제어이다. 순환유동층 연소로는 현재까지의 대기환경기준에 별다른 문제없이 사용되어 왔다. 그러나 새로운 환경법 하에서는 보다 나은 배연조절 기술이 필요하게 되었다[4].

석탄연소 순환유동층 연소로에서 석회석을 이용한  $\text{SO}_2$ 의 제거는 이미 기술적으로 입증된 방법으로 가장 활발하게 연구되어온 영역의 하나이다. 일반적인 탈황 메커니즘은 다음과 같다고 알려져 있다[5, 6].



위의 메커니즘은 다시 다음과 같이 이산화황의 생성[식 (3)], 석회석의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

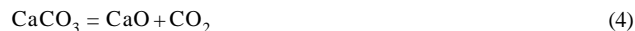
E-mail: hjryu@kier.re.kr

소성[식 (4)], 탈황반응 [식 (5)-(8)]의 몇 가지 반응과정으로 나눌 수 있다.

이산화황의 생성



석회석의 소성



탈황반응



유동층 연소과정은 거의 100%의 연소효율을 지향하기 때문에 가연성 황의 대부분이 연소되어  $SO_2$ 로 발생하는 것으로 고려하며[식 (3)], 식 (4)의 석회석 소성반응은 850 °C전후에서 일어나며 발열반응이고, 연소조건에서는 1분에서 수십분이 걸린다. 공기를 연소가스로 사용하는 상압 순환유동층 조건에서  $CO_2$  농도는 15% 이내이므로  $CO_2$  분압이 소성반응을 방해하는 문제는 발생하지 않는다. 탈황반응[식(5)-(8)] 중에서 식 (7)과 식 (8)에 의한 반응은 고온 고압 촉매공정에서 일어나는 반응이므로 유동층 연소에서는 무시된다[4].

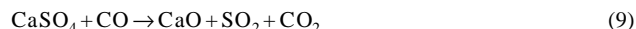
석회석의 반응성에 영향을 미치는 인자들은 석회석의 물리적인 성질(입자크기, 모양, 표면적), 입자표면에 황이 흡수된 정도, 반응온도, 연소로 압력, 산소농도 등이며 탈황효율은 석회석의 반응성 이외에도 연소로 내에서의 마모도, 입자밀도 등 수력학 특성을 결정짓는 인자, 입자의 순환 및 체류형태(residence time), 사이클론의 집진효율 등에 따라 변화한다.

유동층연소로에서 석회석에 의한 탈황율은 온도가 증가함에 따라 변화하며 일반적으로 상업용 보일러에서 최적 탈황온도는 약 850 °C로 알려져 있으며[7], 이 이상의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 탈황율이 감소하는 것으로 보고되고 있다. 결과적으로 탈황율은 850 °C 부근에서 최대를 보이기 때문에 대부분의 순환유동층 연소로는 이 온도범위에서 조업되며 900 °C 이상에서 조업되는 경우에는 탈황율이 감소하게 된다. 이와 같이 석회석에 의한 탈황율이 고온조건에서 감소하는 것을 설명하기 위해 지금까지 여러 가지 이론이 제시되어 왔다. 대표적인 이론으로는 기공의 막힘에 의한 표면접근 제한이론(restriction of access to the surface by pore plugging), 환원반응이론(reduction theory), 산소고갈이론(oxygen depletion theory), 반응속도이론(reaction rate theory) 등이 있다.

기공의 막힘에 의한 표면접근 제한이론과 관련하여 Stouffer와 Yoon[8]은  $CaO$ 가  $CaSO_4$ 로 전환되는 반응성이 온도가 증가함에 따라 감소하며, 이러한 경향은 온도가 증가함에 따라  $CaO$  입자 표면의 기공이 빨리 막히기 때문인 것으로 보고하였다. 석회석의 소성반응 과정에서 대량의 기공구조가 형성되며 황화반응에 의해 형성된  $CaSO_4$ 에 의해 이러한 기공이 막히게 된다[9]. 한편, Lyngfelt와 Leckner[10]는  $CaO$  입자 기공구조의 변화는 온도변화에 따른 가열냉각(annealing) 때문으로 고려하였으며 Hartman과 Trnka[11]는 소성반응이 온도와  $CO_2$  분압의 함수이며 소성반응속도는 온도에 따라 변화하며  $CaO$  기공구조에 영향을 미친다고 보고하였다.

환원반응이론과 관련하여 Jonke 등[12], Lyngfelt와 Leckner[13] 등은 연소로 하부에서는 환원조건이 형성되어  $CaSO_4$ 가  $CaO$ 와  $SO_2$ 로 환원되는 반응을 촉진시키며 이와 같은  $SO_2$ 의 재배출이 온도에 따라 증가하는 것으로 보고하였다.  $CaSO_4$ 로부터  $SO_2$ 가 재배출(re-emission)되는 현상은 층내  $SO_2$  농도 분포 및 석회석에 의한 탈황반응속도에 영향을

미칠 수 있으므로 이에 대한 세심한 연구가 필요하다. Lyngfelt와 Leckner[10, 13]는 Jonke 등[12]의 환원이론을 바탕으로 석회석 이용률에 대한 온도의 영향을 설명하기 위해 이 이론을 기포유동층 연소로에 적용하였다. 환원반응이론은 다음의 식 (9)와 같이  $CO$ 에 의해  $CaSO_4$ 가 환원되어  $SO_2$ 가 재배출되는 것으로 고려한다. 환원반응속도는 온도에 따라 증가하고 매우 높은 온도에서는 더 많은  $CaSO_4$ 가  $CaO$ 로 환원되므로  $CaO$ 가  $CaSO_4$ 로 황화되는 반응의 총괄전환율(즉, 탈황율)이 감소하는 것으로 설명하였다.



Dennis와 Hayhurst[14]는 황화반응에 대한 온도의 영향을 설명하기 위해 산소고갈이론을 제시하였으며 석탄연소에 대해서만 적용할 수 있다. 그들의 이론에 의하면 900 °C 이하에서는 석탄의 휘발분과 산소는 기포유동층의 입자상(particulate phase)에 함께 존재하고 연료중의 황성분은 주로  $H_2S$ 의 형태로 배출되며  $CaO$ 에 흡수되어  $CaS$ 가 형성된 후  $CaSO_4$ 로 산화된다. 900 °C 이상에서는 휘발분의 연소가 일어나므로 산소농도가 감소하며  $CaS$ 를  $CaSO_4$ 로 산화시키기 위한 산소가 감소하게 된다. 따라서 고온에서는 황화반응이 감소하고 과량의  $CaS$ 가 존재하는 것을 예측할 수 있으나 아직까지 실제적인 측정이 이루어진 바는 없다. 그들은 황화반응 속도상수가  $CaO$  입자의 크기와 산소농도에 무관한 것으로 결론지었다. 하지만 황화반응의 속도상수가  $CaO$  입자크기에 무관하다는 그들의 결론은 Yong 등[15]의 실험결과와 상반되는 결론이다.

반응속도이론과 관련하여 Moss[16]는 황화반응에 대한 두 가지 경로를 제안하였다. 그들의 보고에 의하면 865 °C 보다 온도가 충분히 낮은 경우에는 식 (5)와 (6) 및 (7)과 (8)에 의한 두 경로가 모두 일어날 수 있지만 865 °C 이상의 온도에서는 식 (7)과 (8)에 의한 탈황반응이 주로 일어나며  $SO_3$ 의 평형분압이 800 °C 이상에서는 낮은 값을 나타내고, 온도가 증가함에 따라 더 낮아지게 되어 식 (8)의 역반응이 우세하므로 석회석에 의한 탈황율이 감소하는 것으로 고려하였다. 하지만 식 (7)과 식 (8)에 의한 반응은 고온 고압 촉매공정에서 일어나는 반응이므로 유동층 연소에서는 무시된다[4].

기존의 이론들을 종합적으로 고려하면 기공의 막힘에 의한 표면접근 제한이론의 경우 석회석의 소성에 의해 형성되는  $CaO$ 의 기공구조에 대한 온도의 영향을 실험적으로 파악하는 것이 이론 해석의 길잡이가 될 수 있으나 열중량 분석기나 고정층과 같은 반응기에서 순환유동층 조건과 같이 급격한 소성반응을 모사하기는 어려우며,  $SO_2$  기체에 의한 황화반응의 경우와 실제 연소반응에 의한 황화반응의 경우에 형성되는  $CaSO_4$  층의 두께가 다르기 때문에[12] 연소조건을 모사할 수 있는 실험적인 뒷받침이 어렵다. 산소고갈 이론의 경우, 이론을 뒷받침할 만한 실제적인 실험결과가 제시된 바 없으며 기존의 실험적인 연구를 살펴보면 소규모의 고정층 반응기와 같이 국부적인 산소고갈 현상이 일어나기 어려운 조건에서 측정된 실험결과에서도 온도가 증가함에 따라 탈황율이 감소하는 것으로 미루어 산소고갈이론만으로는 온도변화에 따른 석회석의 탈황율 변화를 설명하기에는 부족하였다. 반응속도 이론의 경우 식 (7)과 식 (8)에 의한 반응이 고온 고압 촉매공정에서 일어나는 반응이어서 유동층 연소에는 적용할 수 없다. 결과적으로 기존 이론들 중에서 환원이론이 가장 신뢰성이 있는 이론으로 평가되고 있다[9].

환원이론을 바탕으로 부분적으로 황화된 석회석으로부터  $SO_2$ 의 재배출에 대한 해석을 위한 기존 연구들은 대부분 고정층 반응기에서 수행되었으며 Talukdar 등[9]은 기포유동층 조건에서 온도와 환원제( $CO$ ,  $char$ ,  $graphite$ ) 농도 변화에 따라 부분적으로 황화된 석회석 입자( $CaSO_4$ )로부터  $SO_2$ 의 재배출을 측정하여 반응조건 변화에 따른 석회석 이용률 변화를 고찰한 바 있다. 하지만 고정층과 기포유동층 조건에서 측정된 실험결과들을 순환유동층 조건에 그대로 적용하기에는 다소 무리가 따르며, 순환유동층 운전상태를 모사할 수 있는 조건에서의 실험 및 이의

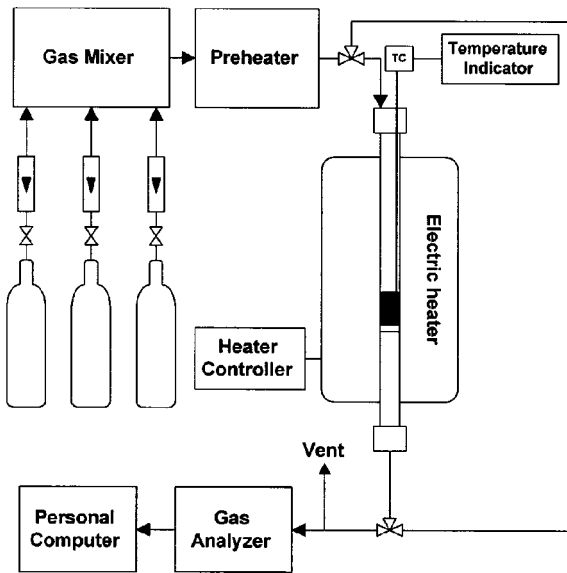


Fig. 1. Schematic diagram of fixed bed reactor.

해석이 필요하다.

본 연구에서는 순환유동층에 직접 적용할 수 있는 SO<sub>2</sub> 재배출에 대한 실험자료를 확보하기 위하여, 순환유동층 운전조건을 모사할 수 있고, 운전변수의 조절이 가능한 소형 순환유동층연소로를 이용하여, 온도와 CO 농도 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 재배출 특성을 측정 및 해석하였으며 이 결과를 이용하여 상용 순환유동층연소로 운전해석을 위한 기초자료를 확보하고자 하였다. 또한 연소와 황화반응이 동시에 일어나는 조건을 모사하기 위해 부분적으로 황화된 석회석 이외에도 국내 상용 순환유동층보일러에서 채취한 하부회(bottom ash)를 이용하여 실험하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

본 연구에서는 석회석에 의한 탈황반응과 SO<sub>2</sub> 재배출에 대한 온도와 CO 농도의 영향을 고찰하기 위하여 고정층 반응기에서 단양산 석회석 및 국내 상용 순환유동층보일러에서 채취한 하부회를 사용하여 실험하였으며 순환유동층 연소조건을 모사하기 위하여 실험실 규모의 순환유동층 반응기도 함께 사용하였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 고정층 반응기를 개략적으로 나타내고 있다. 반응기는 내경 0.028 m, 높이 0.7 m이며 SUS 316으로 제작하였다. 고정층의 온도는 원통형 매몰히터와 온도조절기에 의해 조절되었으며 반응기 내부온도는 고체입자층 바로 위에 설치된 열전대에 의해 측정되었다. 반응에 사용되는 기체는 가스미터로 보정된 유량계에 의해 정량되어 고정층으로 주입되었다.

Fig. 2는 본 실험에 사용된 고온 순환유동층 실험장치이다. 전체 장치는 상승관, 사이클론, downcomer와 L-valve로 구성되어 있다. 상승관과 downcomer는 투명한 석영관(quartz tube)으로 제작되었고, 상승관의 경우 내경 0.025 m, 높이 2.0 m, downcomer는 내경 0.02 m이며 상부에 사이클론을 설치하였다. 순환유동층에 주입되는 기체는 가스미터로 보정한 디지털유량계(McMillan Co., Model 100-12)로 정량되어 상승관 하부로 주입되도록 하였다. 상승관과 downcomer의 온도조절을 위해 상승관은 4kW의 용량을 갖는 전기히터 4개, downcomer 6kW의 전기히터 2개를 사용하여 가열하였으며 온도조절기로 원하는 온도를 유지시켰다. 비산된 고체는 사이클론에서 포집되어 downcomer L-valve를 통해 상승관으로 재주입되었다.

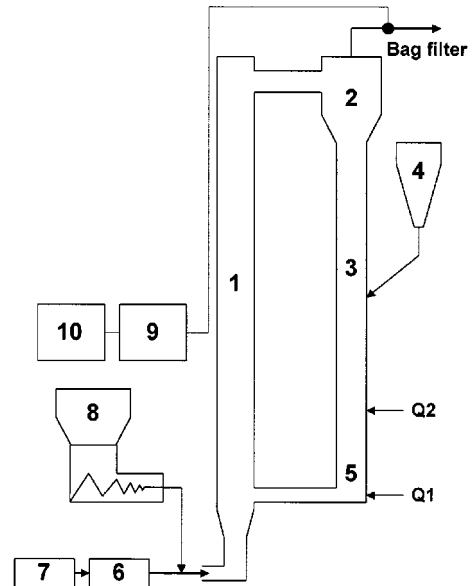


Fig. 2. Schematic diagram of micro scale circulating fluidized bed.

- |                |                        |
|----------------|------------------------|
| 1. Riser       | 6. Digital flowmeter   |
| 2. Cyclone     | 7. Compressor/cylinder |
| 3. Downcomer   | 8. Coal feeder         |
| 4. Feed hopper | 9. Gas analyzer        |
| 5. L-valve     | 10. PC                 |

고정층과 순환유동층에서 각 조업조건 변화에 따라 배출되는 기체 농도는 전용 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advance Optima)에 의해 1분 간격으로 측정되었으며 측정 가능한 기체종류는 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O이다.

### 2-2. 실험방법

고정층 반응기 실험에서는 먼저 고정층 내에 일정 무게의 고체입자를 충전하고, 질소기체를 흘려주면서 원하는 온도까지 반응기의 온도를 상승시킨다. 반응기 내부온도가 원하는 온도에 도달하면 별도의 유량계와 기체분석기를 이용하여 반응기체의 농도를 원하는 값으로 조절한다. 반응기의 온도와 기체농도가 원하는 조건에 도달하면 반응기체를 고정층으로 주입하고 이 때부터 시간변화에 따른 각 기체농도의 변화를 측정하였다.

순환유동층 반응기에서는 먼저 500 g의 상용 순환유동층 하부회(bottom ash)를 투입한 후 질소기체를 흘려주면서 입자가 순환하는 상태에서 원하는 온도까지 반응기의 온도를 상승시킨다. 반응기 온도가 원하는 온도에 도달하면 별도의 유량계와 기체분석기를 이용하여 반응기체의 농도를 원하는 값으로 조절한다. 반응기의 온도와 기체농도가 원하는 조건에 도달하면 반응기체를 순환유동층으로 주입하고 이 때부터 시간변화에 따른 각 기체농도의 변화를 측정하였다.

### 2-3. 고체시료 특성

고체시료로는 석회석과 상용 순환유동층연소로 하부회를 사용하였다. 석회석은 소성과 황화반응을 거친 단양산 석회석(−300+212 μm)을 사용하였다. 소성반응은 고정층, 900 °C에서 최대 2시간까지 공기조건에서 반응시키면서 CO<sub>2</sub>가 더 이상 배출되지 않을 때까지 반응을 지속시키면서 소성반응이 종료되었음을 확인하였다. 소성된 입자의 황화는 고정층, 900 °C에서 최대 2시간까지 SO<sub>2</sub> 1,600 ppm의 기체를 주입시켜, SO<sub>2</sub>가 더 이상 흡수되지 않을 때까지(반응기에 주입 전, 후의 SO<sub>2</sub> 농도가 같을 때 까지) 반응을 지속시키면서 황화반응이 종료되었음을 확인하였다. 석탄연소 조건에서 석탄에 포함된 황 성분에 의해 황화된 경우를 모사하기 위해 S사와 L사의 상용 순환유동층보일러 하부회(−212+106,

-425+300  $\mu\text{m}$ )도 함께 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 고정층 환원실험

Fig. 3에는 고정층에 무게 10 g, 평균입경 256  $\mu\text{m}$ (-300+212  $\mu\text{m}$ )의 황화된 석회석( $\text{CaSO}_4$ ) 입자를 충전한 후 질소기체를 주입하면서 반응기의 온도를 상승시킨 후 원하는 실험온도에 도달하면 1,500 ppm의  $\text{CO}$ ( $\text{N}_2$  balance)를 주입한 경우의 실험결과를 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 950  $^{\circ}\text{C}$ , 유속 0.65 m/s에서  $\text{CO}$ 를 주입할 때부터 시간변화에 따른  $\text{CO}$ 와  $\text{SO}_2$  농도의 변화를 함께 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이  $\text{CO}$  기체는 반응기에 주입되자마자 감소한 후 다시 서서히 증가하였으며  $\text{SO}_2$  농도는 초기에 급격히 증가한 후 감소하여 0에 접근하였다. 이와 같은 경향은 반응기에 주입된  $\text{CO}$ 가 환원제로 작용하여 식 (9)에 의한  $\text{CaSO}_4$ 의 환원반응을 통해 반응물인  $\text{CO}$  농도는 감소하고  $\text{CaSO}_4$ 가  $\text{CaO}$ 로 변화하면서 생성물인  $\text{SO}_2$ 가 배출되는 것으로 사료되었다. Fig. 3(b)는 유속

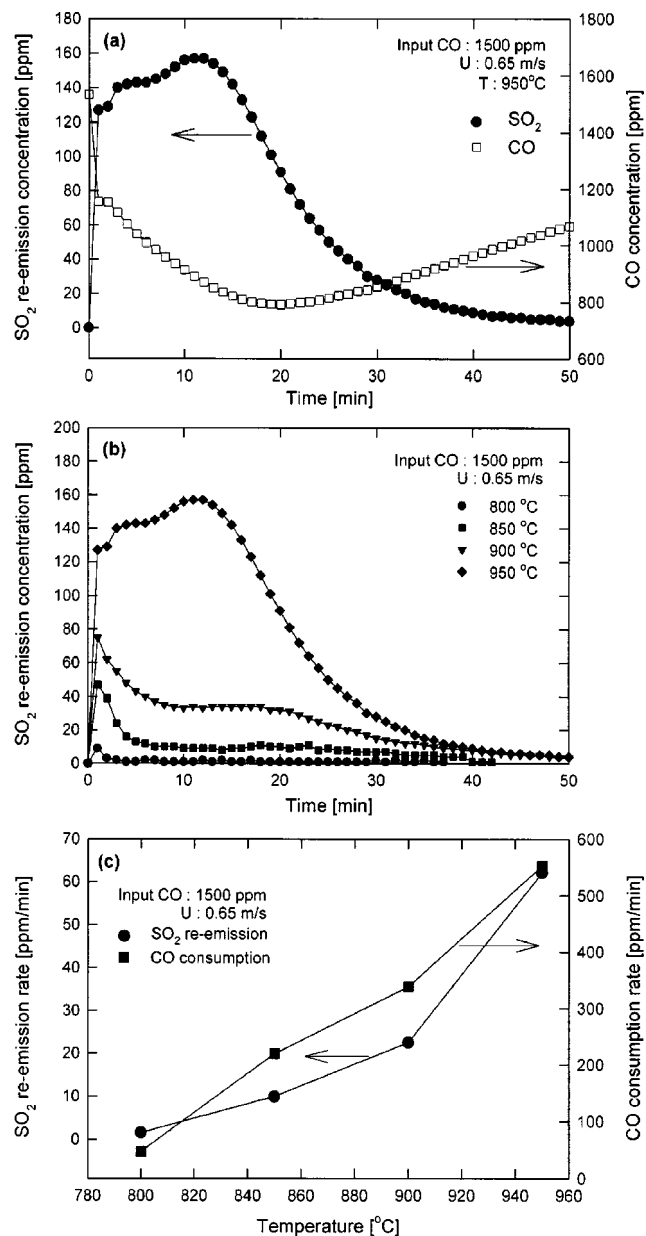


Fig. 3. Effect of temperature on  $\text{SO}_2$  re-emission in a fixed bed reactor.

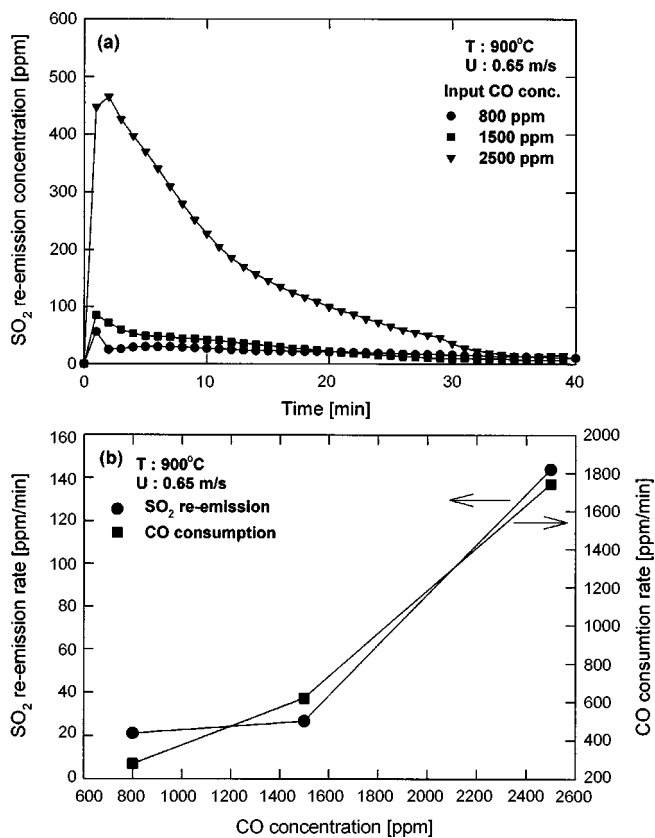


Fig. 4. Effect of  $\text{CO}$  concentration on  $\text{SO}_2$  re-emission in a fixed bed reactor.

0.65 m/s,  $\text{CO}$ 농도 1,500 ppm의 동일 실험조건에서 800, 850, 900, 950  $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 변화시켰을 때 시간에 따른  $\text{SO}_2$  재배출량의 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라  $\text{SO}_2$  재배출량이 급격히 증가하였으며 800  $^{\circ}\text{C}$ 에서는  $\text{SO}_2$ 의 재배출이 거의 일어나지 않았다. Fig. 3(c)는 온도변화에 따른 평균  $\text{SO}_2$  재배출량과 평균  $\text{CO}$  소모량의 변화를 나타내고 있다. 평균  $\text{SO}_2$  재배출량과 평균  $\text{CO}$  소모량은 재배출된  $\text{SO}_2$ 의 누적농도와 소모된  $\text{CO}$ 의 누적농도를 반응시간으로 나누어 계산하였다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라  $\text{CO}$ 의 소모량이 증가하였으며 이에 비례하게  $\text{SO}_2$ 의 재배출량이 증가하였다. 온도에 따른  $\text{CO}$  소모량의 변화는  $\text{SO}_2$  재배출량의 변화와 거의 유사하였다. 결과적으로  $\text{CO}$ 는 고온조건에서 강력한 환원제로 작용하여  $\text{CaSO}_4$ 를  $\text{CaO}$ 로 변화시키면서  $\text{SO}_2$ 를 재배출시키는 기체인 것을 알 수 있었다.

Fig. 4(a)는 고정층에 무게 10 g, 평균입경 363  $\mu\text{m}$ (-425+300  $\mu\text{m}$ )의 L사 상용순환유동층 하부회(bottom ash)를 충전한 후 질소기체를 주입하면서 반응기의 온도를 900  $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시킨 후 원하는 실험온도에 도달하면  $\text{CO}$  농도를 800, 1,500, 2,400 ppm( $\text{N}_2$  balance)으로 변화시킨 경우 시간에 따른 재배출  $\text{SO}_2$ 의 농도변화를 나타내고 있으며 Fig. 4(b)는 같은 조건에서  $\text{CO}$  농도변화에 따른 평균  $\text{SO}_2$  재배출량과 평균  $\text{CO}$  소모량의 변화를 나타내고 있다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이  $\text{CO}$ 농도가 증가함에 따라 재배출되는  $\text{SO}_2$ 양이 급격히 증가하였다. 또한 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이  $\text{CO}$  농도가 증가함에 따라  $\text{CO}$ 의 소모량이 증가하였으며 이에 비례하게  $\text{SO}_2$ 의 재배출량이 증가하였다.  $\text{CO}$  농도 변화에 따른  $\text{CO}$  소모량의 변화는  $\text{SO}_2$  재배출량의 변화와 거의 유사하였다.

Fig. 5(a)는 고정층에 무게 10 g, 평균입경 256  $\mu\text{m}$ (-300+212  $\mu\text{m}$ )의 석회석을 충전한 후  $\text{CO}$  농도가 1,500 ppm( $\text{N}_2$  balance)일 때 온도변화(800, 850, 900, 950  $^{\circ}\text{C}$ )에 따른 평균  $\text{SO}_2$  재배출속도의 변화를 나타내고 있으며 Fig. 5(b)는 고정층에 무게 10 g, 평균입경 363  $\mu\text{m}$ (-425+300  $\mu\text{m}$ )의

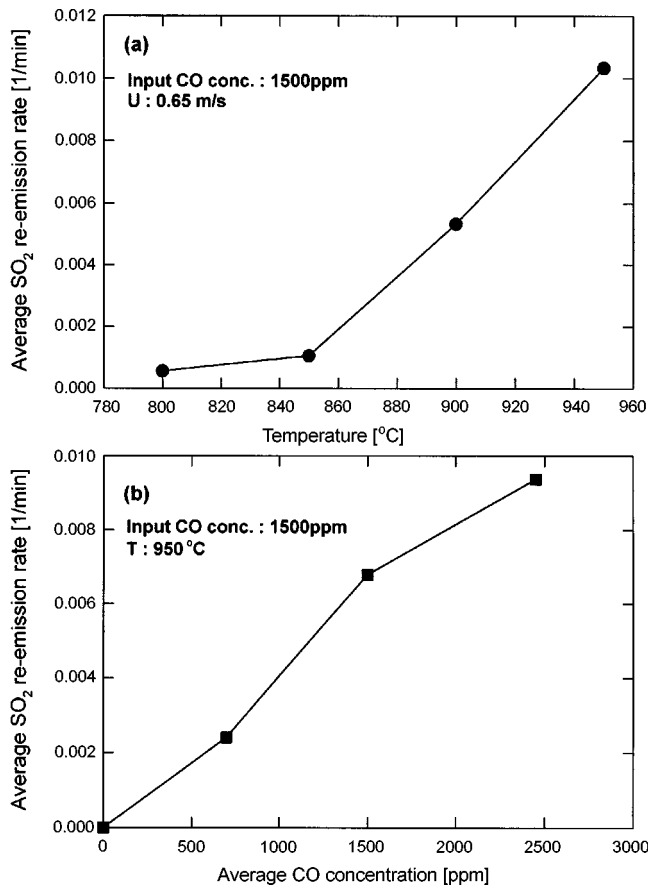


Fig. 5. Effects of temperature and CO concentration on average SO<sub>2</sub> re-emission rate.

S사 상용순환유동층 하부회를 충전한 후 질소기체를 주입하면서 반응기의 온도를 950 °C까지 상승시킨 후 CO 농도를 700, 1,500, 2,400 ppm (N<sub>2</sub> balance)으로 변화시켰을 때 CO 농도 변화에 따른 평균 SO<sub>2</sub> 재배출속도의 변화를 나타내고 있다. 평균 SO<sub>2</sub> 재배출속도는 환원반응 전·후에 하부회 입자에 함유된 황 성분을 황분석기(SC-432DR, LECO)에 의해 측정하여 다음의 식 (10)과 같이 계산하였다.

$$\text{Average SO}_2\text{-re-emission rate} = \frac{(\text{initial S wt\%}) - (\text{S wt\% after reduction})}{(\text{initial S wt\%})(\text{Time})} \quad (10)$$

환원실험 후에 측정된 황함량은 실험전의 원시료(황화된 석회석, 상용순환유동층 하부회)에 비해 낮게 나타나 SO<sub>2</sub>의 재배출이 일어났음을 재확인할 수 있었다. 온도변화에 따른 평균 SO<sub>2</sub> 재배출속도는 Fig. 3의 경우와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 고온에서 증가 경향이 크게 나타났다. CO농도 변화에 따른 평균 SO<sub>2</sub> 재배출속도는 Fig. 4의 경우와 마찬가지로 CO 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 온도와 CO 농도가 증가함에 따라 하부회 입자에 잔류하는 황성분이 감소하므로 평균 SO<sub>2</sub> 재배출속도가 증가하였다. 결과적으로 기체분석 뿐 아니라 환원실험 후 총물질에 잔류하는 황성분을 분석하는 방법으로도 CaSO<sub>4</sub>로부터 SO<sub>2</sub>가 재배출되는 양을 해석할 수 있었으며 온도와 CO농도가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub>의 재배출이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

### 3-2. 순환유동층 환원실험

Fig. 6은 0.1 MW 용량의 bench scale 순환유동층 반응기에서 동해화학 순환유동층 연소로에 사용되는 국내산 무연탄을 연소기체로 공기를

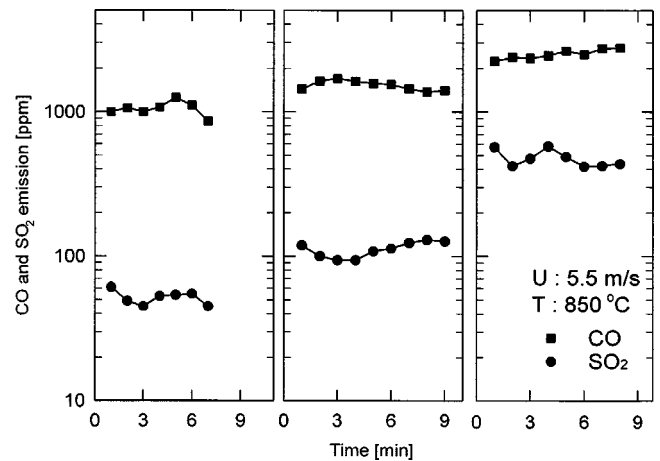


Fig. 6. Effect of CO concentration on SO<sub>2</sub> re-emission in a 0.1 MW bench scale circulating fluidized bed.

이용하여 850 °C에서 연소시켰을 때 변수조작이 없는 동일한 조건에서 시간의 경과에 따라 SO<sub>2</sub>와 CO 농도의 변화를 측정한 결과이다. 0.1 MW 급 순환유동층에 대한 자세한 규격은 기존 보고 [17]에 나타나 있다. 국내산 무연탄의 경우 석탄에 CaO가 포함되어 있으며 이 성분들이 탈황 반응에 참여할 수 있다. 국내산 무연탄에 함유된 Ca/S 몰비는 0.53이었다. 그림에 나타난 바와 같이 CO 농도가 낮을 때에는 SO<sub>2</sub> 농도도 낮게 나타났으며 CO 농도가 높을 경우에는 SO<sub>2</sub> 농도도 높게 나타났다. 즉 CO 변화경향과 SO<sub>2</sub> 변화경향이 일치하였다. 정상상태에서 순환유동층으로의 석탄투입량이 일정하면 석탄의 연소에 의해 배출되는 SO<sub>2</sub>의 양이 일정해야 하지만 불완전연소에 의해 CO가 생성되면, 생성된 CO가 환원제로 작용하여 석회석에 CaSO<sub>4</sub>의 형태로 포집되었던 SO<sub>2</sub> 일부가

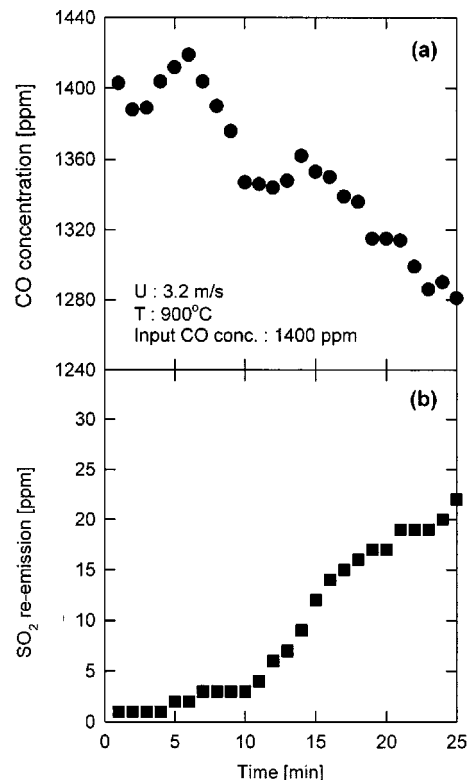


Fig. 7. CO concentration and SO<sub>2</sub> re-emission with time in a circulating fluidized bed.

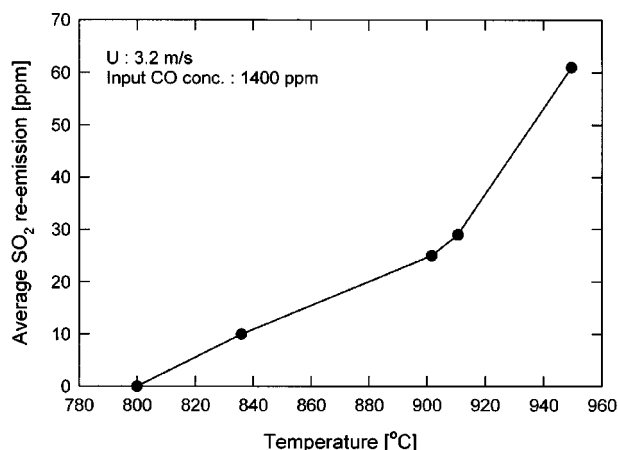


Fig. 8. Effect of temperature on SO<sub>2</sub> re-emission in a circulating fluidized bed.

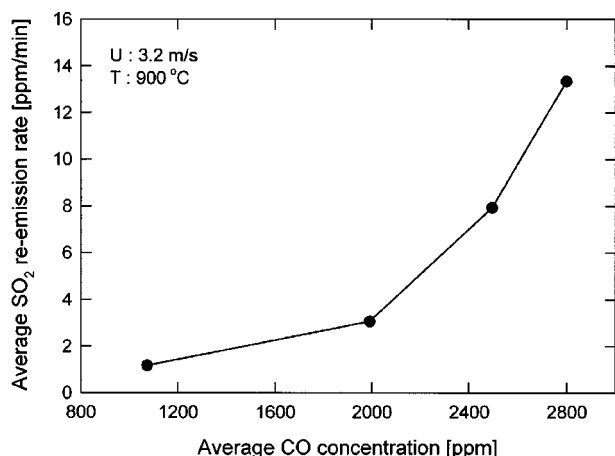


Fig. 9. Effect of CO concentration on SO<sub>2</sub> re-emission in a circulating fluidized bed.

재배출 되는 것으로 사료되었다. 결과적으로 SO<sub>2</sub>의 재배출을 막기 위해서는 불완전연소 조건을 피하는 것이 바람직한 것으로 사료되었다.

Fig. 7은 평균입경 363  $\mu\text{m}$ (-425+300  $\mu\text{m}$ )의 S사 상용 순환유동층연소로 하부회 500 g을 순환유동층 실험장치에 주입하고 질소분위기에서 온도를 상승시킨 후 실험온도(900 °C)에 도달하면, 1,400 ppm의 CO 기체(N<sub>2</sub> balance)를 주입시킬 때 반응초기에 시간에 따른 SO<sub>2</sub>의 재배출량 및 CO 농도의 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 시간이 지남에 따라 CO 농도는 감소하였고 SO<sub>2</sub> 농도는 증가하였으며 CO<sub>2</sub>가 배출되었다. 이와 같은 경향으로 미루어 식 (9)와 같이, 주입된 CO 기체가 환원제로 작용하여 소모되면서 CO<sub>2</sub>로 배출되고 CaSO<sub>4</sub>가 CaO로 환원되면서 SO<sub>2</sub>가 재배출되는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 CO가 존재하는 조건에서 SO<sub>2</sub>의 재배출 반응은 환원이론으로 설명할 수 있었으며 순환유동층 조건에서도 CO에 의한 SO<sub>2</sub>의 재배출이 일어나는 것을 확인하였다.

Fig. 8은 평균입경 363  $\mu\text{m}$ (-425+300  $\mu\text{m}$ )의 S사 상용 순환유동층연소로 하부회 500 g을 순환유동층 실험장치에 주입하고 질소분위기에서 온도를 상승시킨 후 원하는 온도에 도달하면, 1,400 ppm의 CO 기체(N<sub>2</sub> balance)를 주입시킬 때 온도변화에 따른 SO<sub>2</sub>의 재배출량 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 재배출량이 증가하였으며 온도증가에 따른 SO<sub>2</sub> 재배출 증가는 고온에서 더욱 급격하였다. 800 °C에서는 재배출되는 SO<sub>2</sub> 농도가 분석기의 오차범위에 속하는 값이었다. 이러한 결과는 고정층 반응기에서의 실험결과와

유사하였다. 결과적으로 SO<sub>2</sub> 재배출을 감소시키기 위해서는 낮은 온도에서 조업하는 것이 바람직한 것으로 사료되었다.

Fig. 9는 평균입경 159  $\mu\text{m}$ (-212+106  $\mu\text{m}$ )의 S사 상용 순환유동층연소로 하부회를 순환유동층에 주입하고 질소분위기에서 온도를 상승시킨 후 실험온도(900 °C)에 도달하면 CO 농도를 1,100, 2,000, 2,500, 2,800 ppm으로 변화시켰을 때 CO 농도 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 재배출량 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 CO농도가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 재배출량이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 CO 기체가 환원제로 작용하여 SO<sub>2</sub>의 재배출을 촉진하는 것이 확인되었다.

## 5. 결 론

본 연구의 실험범위에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 석회석과 상용 순환유동층 하부회를 이용한 환원실험에 의해 CO가 환원제로 작용하여 CaSO<sub>4</sub>로부터 SO<sub>2</sub>가 재배출되는 현상을 확인하였다.
- (2) 고정층과 순환유동층을 이용하여 CaSO<sub>4</sub>의 환원반응에 미치는 온도와 CO의 영향을 해석하였으며 CaSO<sub>4</sub>로부터 SO<sub>2</sub>의 재배출은 온도와 CO 농도가 증가함에 따라 증가하였다.
- (3) 온도가 증가함에 따라 석회석에 의한 탈황율이 감소하는 현상을 환원이론으로 설명할 수 있었다.
- (4) SO<sub>2</sub>의 재배출을 저감하고, 석회석의 탈황율을 높게 유지하여 SO<sub>2</sub> 배출을 줄이기 위해서는 연소공기의 균일한 공급을 통해 국부적인 불완전연소와 과열현상이 일어나지 않도록 해야 한다.

## 참고문헌

1. Shun, D., Park, W. S. and Son, J. E., "Present State and Prospect for Fluidized Bed Boilers," *Chemical Industry and Technology*, **13**(1), 6-12 (1995).
2. Son, J. E., "Development of Clean Coal Technology," Research Report, KIER-941129, Korea Institute of Energy Research, Daejeon (1994).
3. Maitland, J. E., Skowrya, R. S. and Wilhelm, B. W., "Design Considerations for Utility Size CFB Steam Generators," Proc. 10th Korea-USA Joint Workshop on Coal Utilization Technology, IV-71(1994).
4. Shun, D., Jin, G. T., Yi, C. K., Park, J., Ryu, H. J., Han, K. H., Bae, D. H., Jo, S. H. and Lee, S. Y., "Development of Circulating Fluidized Bed Combustion and Emission Control Technology," Research Report, KIER-A03707, Korea Institute of Energy Research, Daejeon(2000).
5. Basu, P. and Fraser, S. A., *Circulating Fluidized Bed Boilers*, Butterworth-Heinemann, Boston, Stoneham(1999).
6. Hiram, H., Proc. of the 2nd Int. Wrks. on Ener. Tech. Res. Network in the Asian-Pacific Region, Feb., Tsukuba(1995).
7. Schaub, G., Reimert, R. and Albrecht, J., "Investigation of Emission Rates from Large Scale CFB Combustion Plants," Proc. of 10th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, April-May, San Francisco, 685-691(1989).
8. Stouffer, R. M. and Yoon, H., "An Investigation of CaO Sulfation Mechanism in Boiler Sorbent Injection," *AIChE J.*, **35**, 1253-1262 (1989).
9. Talukdar, J., Basu, P. and Greenblatt, J. H., "Reduction of Calcium Sulfate in a Coal-fired Circulating Fluidized Bed Furnace," *Fuel*, **75**(9), 1115-1123(1996).
10. Lyngfelt, A. and Leckner, B. J., "Sulphur Capture in Fluidised-bed

- Combustors: Temperature Dependence and Lime Conversion," *J. Inst. Energy*, **62**, 62-72(1989).
11. Hartman, M. and Trnka, O., "Influence of Temperature on the Reactivity of Limestone Particles with Sulfur Dioxide," *Chem. Eng. Sci.*, **35**(5), 1189-1194(1980).
  12. Jonke, A. A., Vogel, G. J., Carls, E. L., Ramaswami, D., Anastasia, L., Jarry, A. and Hass, M., "Pollution Control Capabilities of Fluidized Bed Combustion," *AIChE Symp. Ser.*, **68**, 241-251(1972).
  13. Lyngfelt, A. and Leckner, B., "Model of Sulphur Capture in Fluidised-bed Boilers under Conditions Changing between Oxidising and Reducing," *Chem. Eng. Sci.*, **48**(6), 1131-1141(1993).
  14. Dennis, J. S. and Hayhurst, A. N., In Twentieth Int. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1347-1355(1984).
  15. Yong, C., Basu, P. and Cen, K., "A Simplified Technique for Measurement of Sorbent Reactivity for Use in Circulating Fluidized Bed Combustor," *Fuel*, **73**(1), 117-122(1994).
  16. Moss, G., In Fluidized Bed Combustion, Symp. Ser. No. 1, Institute of Fuel, London, D2-1-D2-9(1975).
  17. Shun, D., Bae, D. H., Han, K. H., Son, J. E., Kang, Y., Wee, Y. H., Lee, J. S. and Ji, P. S., "Circulating Fluidized Bed Combustion of Korean Anthracite," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(3), 321-326(1996).